

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-084126

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

G02B 5/22
G08F 2/50
G08F290/06
G08L 55/00
G02B 5/00
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/023
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/038

(21)Application number : 09-238218

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : TAKASAKI RYUICHIRO
IKEDA SHINGO
MATSUO FUMIYUKI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION FOR COLOR FILTER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily form a pattern of a thin film with high light-shielding property and to improve sensitivity, resolution, developing property and durability by incorporating a black coloring material, novolac epoxyacrylate having carboxyl groups, photopolymn. initiator and compd. having ethylenic unsatd. groups.

SOLUTION: This compsn. contains a black color material such as carbon black, a novolac epoxyacrylate having carboxyl groups, a photopolymn. initiator such as biimidazole deriv., and a compd. having one or more ethylenic unsatd. groups (ethylenic compd.). The novolac epoxyacrylate resin having carboxyl groups is obtd. by adding an unsatd. monocarboxylic acid to a novolac epoxy resin and further allowing a polybasic acid anhydride to react, and the obtd. resin preferably has 300 to 100000 weight average mol.wt. measured by GPC. As the ethylenic compd., esters of aliphatic (poly)hydroxy compds. and unsatd. carboxylic acids can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84126

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 B 5/22

G 0 2 B 5/22

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

290/06

290/06

C 0 8 L 55/00

C 0 8 L 55/00

G 0 2 B 5/00

G 0 2 B 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-238218

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月3日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高崎 龍一郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 池田 真吾

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 松尾 史之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用光重合性組成物及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 感度、解像力、遮光性、密着性の良好なカラーフィルター用光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 黒色色材、(b) カルボキシ基を有するノボラックエポキシアクリレート、(c) 光重合開始剤及び(d) エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物、を含有することを特徴とするカラーフィルター用光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 黒色色材、(b) カルボキシ基を有するノボラックエポキシアクリレート、(c) 光重合開始剤及び(d) エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物、を含有することを特徴とするカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 2】 (a) 黒色色材がカーボンブラックである請求項 1 に記載のカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 3】 (a) 黒色色材の含有量が全固形分の 35 ~ 70 wt % である請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 4】 (c) 光重合開始剤がビミダゾール誘導体を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載のカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 5】 (c) 光重合開始剤が更に多官能チオールを含有することを特徴とする請求項 4 に記載のカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 6】 更に塩基性官能基を有する高分子分散剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 に記載のカラーフィルター用光重合性組成物。

【請求項 7】 基板上に請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光重合性組成物により形成されてなるブラックマトリックスを有することを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 8】 ブラックマトリックスの光学濃度 (OD) が $3.0/\mu$ 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載のカラーフィルター。

【請求項 9】 ブラックマトリックスの 20 度光沢値が 100 ~ 200 の範囲であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に使用される光学的カラーフィルターの製造で使用するカラーフィルター用光重合性組成物及び該組成物より得られるカラーフィルターに係り、詳しくは、高遮光性でありながら高感度で現像性に優れたブラックマトリックス製造に適したカラーフィルター用光重合性組成物及び高精度、高遮光性の樹脂ブラックマトリックスを有するカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルターは、通常、ガラス、プラスチックシート等の透明基板の表面に黒色のマトリックスを形成し、続いて、赤、緑、青等の 3 種以上の異なる色相を順次、ストライプ状あるいはモザイク状等の色パターンで形成したものである。パターンサイズはカラーフィルターの用途並びにそれぞれの色により異なるが 5 ~ 700 μ 程度である。また、重ね合わせの位置精度は数 μ ~ 数十 μ であり、寸法精度の高い微細加工技術により製造されている。

【0003】カラーフィルターの代表的な製造方法としては、染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等がある。これらのうち、特に、色材料を含有する光重合性組成物を、透明基板上に塗布し、画像露光、現像、必要により硬化を繰り返すことでカラーフィルター画像を形成する顔料分散法は、カラーフィルター画素の位置、膜厚等の精度が高く、耐光性・耐熱性等の耐久性に優れ、ピンホール等の欠陥が少ないため、広く採用されている。

【0004】ブラックマトリックスは赤、緑、青の色パターンの間に格子状、ストライプ状またはモザイク状に配置するのが一般的であり、各色間の混色抑制によるコントラスト向上あるいは光漏れによる TFT の誤動作を防ぐ役割を果たしている。このため、ブラックマトリックスには高い遮光性が要求される。従来、ブラックマトリックスはクロム等の金属膜で形成する方法が一般的であった。この手法は透明基板上にクロム等の金属を蒸着しフォトリソ工程を経てクロム層をエッチング処理するものであるため、薄い膜厚で高遮光性が高精度で得られる。その反面、製造工程が長く且つ生産性の低い手法であり高コスト、また、エッチング処理の廃液などによる環境問題が生じる等の問題を抱えている。

【0005】このため、遮光性の顔料、染料を分散させた感光性樹脂で低コスト、無公害のブラックマトリックス（樹脂ブラックマトリックス）を形成する手法が精力的に研究されている。しかしながら、樹脂ブラックマトリックスは後述するような問題を抱えているため、いまだ実用化できていないのが現状である。樹脂ブラックマトリックスにおいて、クロム等の金属膜によるブラックマトリックスと同等の遮光性（光学濃度）を発現させるためには、遮光性顔料、染料の含有量を多くするか、あるいは、膜厚を厚くする必要がある。

【0006】膜厚を厚くする方法においては、ブラックマトリックスの凹凸の影響を受けて、その上に形成する RGB の着色画素の平坦性が損なわれる。このため、液晶セルギャップの不均一化あるいは液晶の配向の乱れを発生させ表示能力の低下を起こす。また、カラーフィルター上に設ける透明電極ITO膜の断線が発生する等の問題も生じる。

【0007】また、遮光性顔料、染料の含有量を多くする方法においては、感光性樹脂（ブラックレジスト）の感度、現像性、解像性、密着性等が悪化する問題があり、生産性の低下のみならずカラーフィルターに要求される精度、信頼性が得られなくなる。すなわち、薄膜、高遮光性の条件下で感度、現像性、解像性、密着性を発揮できる感光材料が実現できていないため樹脂ブラックマトリックスの実用化を阻んでいる。

【0008】従来、一般的感光性樹脂、あるいは、カラーフィルター用の着色感光性組成物等一定の光透過を有する感光樹脂においては感度、現像性、解像性、密着性等の性能を改善する手法について知られているところで

ある。例えば、特開平 1 - 1 5 2 4 4 9、特開平 1 - 2 5 4 9 1 8、特開平 2 - 1 5 3 3 5 3、特開平 2 - 8 0 4 では顔料を分散させたカラーフィルター用着色組成物としてバインダー樹脂、多官能アクリルモノマー、開始剤としてトリアジン化合物からなる組成物を、また、特開平 6 - 7 5 3 7 2、6 - 7 5 3 7 3 では同様な組成において開始剤がビミダゾールであるものを例示しているが、これらに開示の組成物の場合、空气中で露光した場合には酸素による重合阻害を受けるため、実用的な感度とするためにはポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を設ける必要があり、製造工程が複雑となる欠点を有している。

【0009】上記欠点である酸素による重合を低減する手法として特開平 4 - 3 4 0 9 6 5 では重合性化合物を多量に含有する着色感光性組成物を提案している。しかしながら、重合性化合物が 60%以上と多く、着色成分配合量に制約を受け樹脂ブラックマトリックスのように多量の着色剤が必要な組成に適用するのは困難である。特開平 6 - 2 7 6 6 2、特公平 3 - 3 6 2 1 2 ではアミノ酸誘導体あるいはリン系化合物を添加することによる重合阻害低減方法を提案しているが、改良効果が十分でなかったり、臭気、安定性等の問題があり実用的ではない。

【0010】また、解像性、現像性を改良する手法としては、例えば、特開平 5 - 1 9 4 6 7 に例示の側鎖二重結合を有するバインダー樹脂、特開平 6 - 1 7 5 3 6 2 に例示の分子量分布を制御したバインダー樹脂、特開平 5 - 2 8 1 7 3 4 に例示の多官能チオールの配合、特開平 4 - 3 6 9 6 5 3 に例示の有機カルボン酸の添加等がある。これらは全てカラーフィルターの RGB の着色画素部を形成することを目的とした組成物であり、カーボンブラック等の遮光性顔料を配合した場合の解像性、現像性は不明である。

【0011】樹脂ブラックマトリックスのように光全波長領域において遮光能力が要求される場合では、1) 露光部分と未露光部分における架橋密度の差をつけるのが著しく困難なこと、2) 露光された部分でも膜厚方向に対する架橋密度の差が発生すること、つまり、光照射面で十分硬化しても、基底面では硬化しないこと、3) 現像液に不溶な多量の黒色色材を配合するため現像性の低下が著しいこと等、著しく感光特性を付与する上で障害となっている。

【0012】特に、1) と 2) の現象は相反するものであり、露光部分がより硬化する組成にする程、膜厚方向での硬化密度差が大となるため解像力低下に繋がる。また、露光部/未露光部の架橋密度差並びに露光部の硬化密度を均一化できないと溶解力の強い現像液の使用も困難となるため現像性の改良も困難となる。従来知られているブラックマトリックス形成用感光性組成物としては、このような状況を避けたものであり、例えば、特開

平 6 - 5 1 4 9 9、特開平 6 - 3 5 1 8、に記載のように、従来の金属ブラックマトリックスと同程度遮光できる樹脂ブラックマトリックスを形成するのではなく、ある程度光透過させて感光能力をもたせたものであり遮光能力は著しく低く実用的ではなかった。このため、特開平 8 - 4 4 0 5 0 のように、高膜厚、低遮光性の樹脂ブラックマトリックスを一旦形成したあとキュア工程における膜収縮により、薄膜で高遮光度をもった樹脂ブラックマトリックスも提案もなされているが、工程が複雑になること、膜収縮時のひずみ蓄積により密着性が低下する等の問題があり実用化が困難である。このように、遮光という、本来、光反応と相反する条件下において光反応を起こすという一見矛盾する課題のため、実用的な樹脂ブラックマトリックスの実現は困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述の問題点を解決し薄膜、高遮光性を有するパターンをフォトリソグラフィ法で容易に形成でき、十分な感度、解像性、現像性、耐久性をもつレジスト材料を提供するものであり、カラーフィルターの樹脂ブラックマトリックスを高精度、低コストで製造可能とするものである。また、ブラックマトリックスを樹脂化することによりカラーフィルターの高画質化、無公害化をはかるものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を進めた結果、バインダー樹脂としてカルボキシ基を有するノボラックエポキシアクリレートを含む光重合組成物がかかる目的を解決しえることを見出し発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、(a) 黒色色材、(b) カルボキシ基を有するノボラックエポキシアクリレート、(c) 光重合開始剤及び (d) エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物、を含むことを特徴とするカラーフィルター用光重合性組成物及びそれを用いたカラーフィルターに存する。

【0015】

【発明の実施形態】本発明の黒色色材は単独で黒色の色材の単独もしくは複数で使用、または赤、緑、青色等の混合による黒色色材が使用可能である。また、これら色材は無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択することができる。混合使用可能な色材の具体例としてはピクトリアピュアブルー (42595)、オーラミン O (41000)、カチロンブリリアントフラビン (ベシック 13)、ローダミン 6 GCP (45160)、ローダミン B (45170)、サフラニン OK 70:100 (50240)、エリオグラウシン X (42080)、No. 120/リオノールイエロー (21090)、リオノールイエロー GRO (21090)、シムラーファーストイエロー 8 GF (21105)、ベンジンイエロー 4 T-564D (21095)、シムラーファーストレッド 4015 (12355)、リオノール

レッド7B4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)、リオノールブルーES(ピグメントブルー15:6)、リオノーゲンレッドGD(ピグメントレッド168)、リオノールグリーン2YS(ピグメントグリーン36)等が挙げられる(なお、上記の()内の数字は、カラーインデックス(C. I.)を意味する)。

【0016】また、さらに他の混合使用可能な顔料についてC. I. ナンバーにて示すと、例えば、C. I. 黄色顔料20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166、C. I. オレンジ顔料36, 43, 51, 55, 59, 61、C. I. 赤色顔料9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240、C. I. バイオレット顔料19, 23, 29, 30, 37, 40, 50、C. I. 青色顔料15, 15:1, 15:4, 22, 60, 64、C. I. 緑色顔料7、C. I. ブラウン顔料23, 25, 26等を挙げることができる。

【0017】また、単独使用可能な黒色色材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。これらの中で、特にカーボンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

【0018】三菱化学社製: MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900

デグサ社製: Printex95、プリンテックス90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100

【0019】キャボット社製: Monarch460、Monarch430、Monarch280、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACK PEARLS480、PEARLS130

コロニヤン カーボン社製: RAVEN11、RAVEN15、RAVEN30、RAVEN35、RAVE

N40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040

なお、上記のカーボンブラックは、他の黒色または有色の無機、有機顔料と併用しても良い。他の顔料は、カーボンブラックより遮光性または画像特性が低いため自ずと混合比率は制限される。

【0020】本発明に於て、カルボキシル基を有するノボラックエポキシアクリレート樹脂はノボラックエポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を付加させ、さらに、多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂である。ノボラックエポキシ樹脂は(o, m, p-)クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ナフトール変性ノボラックエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラックエポキシ樹脂等を好適に用いることができる。好ましい分子量は、GPCで測定した重量平均分子量で300~100000の範囲である。分子量が上記範囲未満であると皮膜形成性に問題を生じる場合が多く、逆に、上記範囲を越えた樹脂では不飽和モノカルボン酸付加反応時にゲル化が起こりやすく製造が困難となるおそれがある。

【0021】不飽和モノカルボン酸としてはイタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル等を挙げることができる。これらの中では特にアクリル酸が反応性に富むため好ましい。

【0022】不飽和モノカルボン酸のノボラックエポキシ樹脂への付加反応は公知の手法を用いることができ、例えば、エステル化触媒存在下、50~150℃の温度で反応させることができる。エステル化触媒としてはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩等を用いることができる。

【0023】不飽和モノカルボン酸の付加量はノボラックエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し0.5~1.2当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.7~1.1当量の範囲である。不飽和モノカルボン酸の付加量が上記範囲からずれると硬化特性が悪化する傾向が認められる。不飽和カルボン酸が付加したノボラックエポキシ樹脂に付加させる多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベン

ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。多塩基酸無水物の付加反応に関しても公知の手法を用いることができ、不飽和モノカルボン酸の付加反応と同様な条件下で継続反応させることにより得ることができる。多塩基酸無水物の付加量は樹脂酸価が 10 ~ 150 mg KOH/g の範囲となるのが好ましく、更に 20 ~ 140 mg KOH/g が特に好ましい。樹脂酸価が上記範囲以下であるとアルカリ現像性に乏しくなり、また、上記範囲を越えると硬化性能に劣る傾向が認められる。

【0024】光重合開始剤は、活性光線照射によりエチレン性不飽和二重結合を重合させる活性ラジカルを生じる化合物である。このような化合物として、例えば、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体、2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-〔β-(2'-ベンゾフリル)ビニル〕-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-〔β-(2'-(6''-ベンゾフリル)ビニル)〕-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール 2 量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体、(4'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体等のイミダゾール誘導体、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒ

ドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体、9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イル等のチタノセン誘導体等が挙げられる。

【0025】これらの化合物の中でビイミダゾール誘導体、チタノセン誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体が特に感度、解像性、現像性、密着性に優れた性能を示すため好ましい。これらの中でも特にビイミダゾール誘導体が優れた性能を示すため好ましい。

【0026】本発明の光重合開始剤には上記成分以外にさらに増感色素を加えることもできる。高遮光下で光重合反応を起こさせる必要があるため、増感色素を添加するのは好ましい。このような増感色素としては例えば特開平 3-239703 号公報、特開平 5-289335 号公報に記載の複素環を有するクマリン化合物、特開昭 63-221110 号公報に記載されている 3-ケトクマリン化合物、特開平 4-221958 号公報、特開平 4-219756 号公報に記載のキサンテン色素、特開平 6-19240 号公報に記載のピロメテン色素、特開昭 47-2528 号公報、特開昭 54-155292 号公報、特開昭 56-166154 号公報、特開昭 59-56403 号公報に記載の(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトン、スチリル系色素、特願平 5-83588 号に記載のジュロリジル基を有する増感色素、特願

平 7-10109 記載のジアミノベンゼン化合物等を挙げることができる。

【0027】これらの増感色素のなかで特に好ましいのはアミノ基含有増感色素であり、より具体的には、アミノ基及びフェニル基を有する化合物である。具体的に例示するならば、例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ビス(ジアミノ)ベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ〔4, 5〕ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ〔6, 7〕ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジンなどのp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等を挙げることができる。

【0028】さらに、上記光重合開始剤に多官能チオールを開始系の一部として使用することにより高遮光下においても均一な光硬化反応を起こすことができるため添加するのは好ましい。添加するのに好ましい多官能チオールとして、チオール基を2ヶ以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらの多官能チオールは1種または複数組み合わせ使用することが可能である。

【0029】エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物(以下、エチレン性化合物という)としては、脂肪族

(ポリ)ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物により得られるエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物と不飽和カルボン酸とのエステル化反応、脂肪族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物と不飽和カルボン酸とのエステル化反応、カプロラクトン変性多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル、多価アルコールと多価イソシアナートと不飽和カルボン酸との反応物、スチリル末端化合物、含リン酸不飽和化合物、ポリエポキシと不飽和カルボン酸との付加物等が挙げられる。

【0030】これらのうち、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては具体的には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0031】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例としては、アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

【0032】その他本発明に用いられるエチレン性化合物の例としては、エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物なども有用である。

【0033】以上挙げたエチレン性化合物の中で最も好ましいものは同一分子内にエチレン性不飽和基が2個以

上、さらに好ましくは3個以上有する有するものである。また、不飽和基としては好ましくは(メタ)アクリル基、さらに好ましくはアクリル基を有するものである。このような化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0034】以上、挙げた本発明組成物の好ましい配合量はカルボキシル基を有するノボラックエポキシアクリレート樹脂100重量部に対して光重合開始剤は0.1～50重量部、好ましくは1～45重量部、エチレン性化合物は10～200重量部、好ましくは20～180重量部である。また、黒色色材は溶剤を除いた全固形分中の35～70wt%、より好ましくは40～65%の範囲である。

【0035】光重合開始剤が上記範囲未満であると低感度となり作業効率の点で劣り、また、上記範囲を越えると塗膜形成機能に悪影響を与えやすい。エチレン性化合物が上記未満であると架橋密度低下による耐久性、耐熱性等に問題がでやすく、また、上記範囲を越えると現像性が低下する問題が発生することがある。黒色色材が上記範囲未満であると遮光性が低下するため、十分な光学濃度の樹脂ブラックマトリックスを形成するのが困難となる。逆に、上記範囲を越えると感度、解像性、現像性等の低下が激しくなるため画像形成が困難となる。

【0036】多官能チオールを配合量する場合には光重合開始剤系の成分として用いることから溶剤を除いた全固形分に対して0.01～10重量%、より好ましくは0.02～7重量%、さらに好ましくは0.03～5重量%の範囲で添加するのが望ましい。配合比率が上記範囲からはずれると感光液の安定性、臭気、感度、解像性、現像性、密着性等が悪化するようになる。低添加量では感度、密着性が低下し、高添加量では安定性、臭気、解像性、現像性が低下する。

【0037】本発明の組成物は通常、(a)黒色色材、(b)カルボキシル基を有するノボラックエポキシアクリレート(c)光重合開始剤及び(d)エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物を溶剤に溶かした状態で使用される。溶剤としては特に制限は無いが、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタン、バルソル#2、アブコ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アブコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシク

ロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、Socal solvent No. 1およびNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ#150、酢酸ブチル(n, sec, t)、ヘキセン、シェル TS28ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ピシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール-t-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-t-ブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の有機溶剤を具体的に挙げることができる。

【0038】溶剤は各成分を溶解または分散させることができるもので、沸点が100～200℃の範囲のものを選擇するのが好ましい。より好ましくは120～170℃の沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。本発明の光重合性組成物は、これらの溶剤を用いて、固形分濃度が5～50重量%、好ましくは10～30重量%の範囲となるように調液するのが望ましい。

【0039】本発明ではこれら必須成分以外に顔料分散剤、密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤等を好適に

添加することができる。特に、本組成物では黒色色材を微細に分散し、且つ、その分散状態を安定化させることが品質安定上重要なため顔料分散剤を配合するのが望ましい。

【0040】顔料分散剤は顔料及びバインダー樹脂双方に親和性を有するものであり、ノニオン、カチオン、アニオン等の界面活性剤、高分子分散剤等が挙げられるが、なかでも、高分子分散剤が好ましく、特に一級、二級、若しくは三級アミノ基、ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環等の塩基性官能基を有する高分子分散剤が有利に使用される。

【0041】高分子分散剤として好ましい化学構造を具体的に例示するならば、例えば、ポリイソシアネート化合物、分子内に水酸基を1個または2個有する数平均分子量300～10,000の化合物および同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物とを反応することによって得られる(重量平均分子量1,000～200,000)の分散樹脂等が挙げられる。

【0042】上記のポリイソシアネート化合物の例としてはパラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、 ω , ω' -ジイソシネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニルメタン)、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等のトリイソシアネート、およびこれらの3量体、水付加物、およびこれらのポリオール付加物等が挙げられる。ポリイソシアネートとして好ましいのは有機ジイソシアネートの三量体で、最も好ましいのはトリレンジイソシアネートの三量体とイソホロンジイソシアネートの三量体であり、これらを単独で用いても、併用してもよい。

【0043】イソシアネートの三量体の製造方法としては、前記ポリイソシアネート類を適当な三量化触媒、例えば第3級アミン類、ホスフィン類、アルコキシド類、金属酸化物、カルボン酸塩類等を用いてイソシアネート

基の部分的な三量化を行い、触媒毒の添加により三量化を停止させた後、未反応のポリイソシアネートを溶剤抽出、薄膜蒸留により除去して目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法が挙げられる。

【0044】同一分子内に水酸基を1個または2個有する数平均分子量300～10,000の化合物としてはポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリオレフィングリコール等、およびこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数1～25のアルキル基でアルコキシ化されたものおよびこれら2種類以上の混合物が挙げられる。

【0045】ポリエーテルグリコールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、およびこれら2種類以上の混合物が挙げられる。ポリエーテルジオールとしては、アルキレンオキシドを単独または共重合させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキソクタメチレングリコールおよびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエーテルエステルジオールとしてはエーテル基含有ジオールもしくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸とまたはそれらの無水物と反応させるか、またはポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによって得られるもの、例えばポリ(ポリオキシテトラメチレン)アジペート等が挙げられる。ポリエーテルグリコールとして最も好ましいのはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールまたはこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数1～25のアルキル基でアルコキシ化された化合物である。

【0046】ポリエステルグリコールとしてはジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等)またはそれらの無水物とグリコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、1,8-オクタメチレングリコール、2-メチル-1,8-オクタメチレングリコール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族グリコ

ール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン等)とを重縮合させて得られたもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレン/プロピレンアジペート等、または前記ジオール類または炭素数1~25の1価アルコールを開始剤として用いて得られるポリラクトンジオールまたはポリラクトンモノオール、例えばポリカプロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエステルグリコールとして最も好ましいのはポリカプロラクトングリコールまたは炭素数1~25のアルコールを開始剤としたポリカプロラクトンである。

【0047】ポリカーボネートグリコールとしてはポリ(1,6-ヘキシレン)カーボネート、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン)カーボネート等、ポリオレフィングリコールとしてはポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。同一分子内に水酸基を1個または2個有する化合物の数平均分子量は300~10,000、好ましくは500~6,000、さらに好ましくは1,000~4,000である。

【0048】本発明に用いられる同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を説明する。活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子に直接結合している水素原子としては、水酸基、アミノ基、チオール基等の官能基中の水素原子が挙げられ、中でもアミノ基、特に1級のアミノ基の水素原子が好ましい。3級アミノ基は特に限定されない。また、3級アミノ基としては、炭素数1~4のアルキル基を有するアミノ基、またはヘテロ環構造、より具体的には、イミダゾール環またはトリアゾール環が挙げられる。

【0049】このような同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を例示するならば、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジブチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジエチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジブチル-1,4-ブタンジアミン等が挙げられる。

【0050】また、3級アミノ基がN含有ヘテロ環であるものとして、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾ

トリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環等のN含有ヘテロ5員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、アクリジン環、イソキノリン環、等のN含有ヘテロ6員環が挙げられる。これらのN含有ヘテロ環として好ましいものはイミダゾール環またはトリアゾール環である。

【0051】これらのイミダゾール環とNH₂基を有する化合物を具体的に例示するならば、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、ヒスチジン、2-アミノイミダゾール、1-(2-アミノエチル)イミダゾール等が挙げられる。また、トリアゾール環とNH₂基を有する化合物を具体的に例示するならば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-(2-アミノ-5-クロロフェニル)-3-フェニル-1H-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-4H-1,2,4-トリアゾール-3,5-ジオール、3-アミノ-5-フェニル-1H-1,3,4-トリアゾール、5-アミノ-1,4-ジフェニル-1,2,3-トリアゾール、3-アミノ-1-ベンジル-1H-2,4-トリアゾール等が挙げられる。

【0052】なかでも、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールが好ましい。分散剤原料の好ましい配合比率はポリイソシアネート化合物100重量部に対し、同一分子内に水酸基を1個または2個有する数平均分子量300~10,000の化合物が10~200重量部、好ましくは20~190重量部、さらに好ましくは30~180重量部、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物は0.2~25重量部、好ましくは0.3~24重量部である。

【0053】分散樹脂のGPC換算重量平均分子量は1,000~200,000、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000の範囲である。分子量1,000以下では分散性および分散安定性が劣り、200,000以上では溶解性が低下し分散性が劣ると同時に反応の制御が困難となる。本発明の分散樹脂の製造はポリウレタン樹脂製造の公知の方法に従って行われる。製造する際の溶媒としては、通常、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極

性溶媒等が用いられる。

【0054】製造する際の触媒としては通常のウレタン化反応触媒が用いられる。例えばジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系、鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン系等が挙げられる。

【0055】同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の導入量は反応後のアミン価で1~100mg KOH/gの範囲に制御するのが好ましい。より好ましくは5~95mg KOH/gの範囲である。アミン価は、塩基性アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてKOHのmg数で表わした値である。アミン価が上記範囲以下であると分散能力が低下する傾向があり、また、上記範囲を超えると現像性が低下しやすくなる。なお、以上の反応で分散樹脂にイソシアネート基が残存する場合にはさらに、アルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を潰すと分散樹脂の経時安定性が高くなるので好ましい。尚、顔料分散剤を使用する場合、その使用割合は顔料に対して0.1~30重量%が好ましく、特に0.5~25重量%が好ましい。

【0056】次に本発明のカラーフィルター用光重合性組成物の製造方法について説明する。本発明においては、通常黒色色材はあらかじめペイントコンディショナー、サンドグライNDER、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理するのが好ましい。分散処理により黒色色材が微粒子化されるためレジストの遮光能力向上及び塗布特性の向上が達成される。

【0057】分散処理においては黒色色材と溶剤または分散機能を有するバインダー樹脂、あるいは前記した顔料分散剤をさらに併用した系にて処理するのが好ましい。特に高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。また、レジスト液として配合する全成分を混合した液での分散処理は、分散時に生じる発熱のため高反応性の成分が変性するおそれがある。

【0058】サンドグライNDERで分散させる場合には、0.1から数ミリ径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散させる条件は、通常、温度は0℃から100℃であり、好ましくは、室温から80℃の範囲である。分散時間はインキの組成（黒色色材、溶剤、分散剤）及びサンドグライNDERの装置サイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。レジストの20度光沢値が100~200の範囲となるようにインキの光沢を制御するのが分散の目安である。レジスト光沢が低い場合には分散処理が十分でなく荒い顔料粒子が残っていることが多く、現像性、密着性、解像性等の点で不十分である。また、光沢値を上記範囲を越えるまで分散処理すると超微粒子が多数生じるために却

って分散安定性が損なわれることになりやすい。

【0059】次に上記分散処理により得られた黒色インキとレジスト成分として必要な上記の他の成分を添加、混合し均一な溶液とする。製造工程においては微細なゴミが感光液に混じることが多いため、得られたレジスト感光液はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。続いて、本発明のカラーフィルター用光重合性組成物を用いたカラーフィルターの製造方法について説明する。

【0060】まず、透明基板上に、本発明の遮光膜用光重合性組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により塗布して乾燥した後、該試料の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化により遮光用ブラックマトリクス画像を形成させ、さらにこの操作をRGB3色について各々繰り返し、カラーフィルター画像を形成させる。

【0061】なお、本発明の光重合性組成物を用いてカラーフィルターの画素を形成する場合には、非常に高感度、高解像力であるため、ポリビニルアルコール等の酸素遮断層を設けることなしに露光、現像して画像を形成することが可能である。ここで用いる透明基板は、カラーフィルター用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。

【0062】このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、あらかじめ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うこともできる。塗布方法は特に限定されないが、塗布、乾燥後の樹脂ブラックマトリクスの膜厚が0.1~2μm、好ましくは0.1~1.5μm、さらに好ましくは0.1~1μmの範囲とするのが良い。尚、本発明のカラーフィルターは、遮光性の点から膜厚1μmに於て、光学濃度が3.0以上であるのが好ましい。又、顔料等の固型分の分散状態の指標として、ブラックマトリクスの20度光沢値が100~200であるのが有利である。

【0063】乾燥においてはホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができ、好ましい乾燥条件は40~150℃、乾燥時間は10秒~60分の範囲である。また、露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステン

ランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【0064】現像処理は、未露光部のレジスト膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けない。例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用することができる。しかしながら、有機溶剤は環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などをもつものが多いため、このような危険性の無いアルカリ現像液を使用するのが好ましい。このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機のアルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩等の有機のアルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。

【0065】例えば、現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。現像処理方法については特に制限は無いが、通常、10～50℃、好ましくは15～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

【0066】

【実施例】以下実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0067】合成例-1（分散樹脂溶液の調製）

トリレンジイソシアネートの三量体（三菱化学（株）製マイテックGP750A、樹脂固形分50wt%、酢酸ブチル溶液）32gと触媒としてジブチルチンジラウレート0.02gをPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）47gで希釈溶解した。攪拌下に、これに、片末端がメトキシ基となっている数平均分子量1,000のポリエチレングリコール（日本油脂（株）製、ユニオックスM-1000）14.4gと数平均分子量1,000のポリプロピレングリコール（三洋化成工業（株）製、サンニックスPP-1000）9.6gとの混合物を滴下した後、70℃でさらに

顔料

3時間反応させた。次に、N,N-ジメチルアミノ-1,3-プロパンジアミン1gを加え、40℃でさらに1時間反応させた。このようにして得られた分散樹脂を含有する溶液のアミン価を中和滴定によりもとめたところ14mg KOH/gであった。また樹脂含有量をドライアップ法（150℃で30分間、ホットプレート上で溶剤を除去し重量変化量により樹脂濃度を算出）により求めたところ樹脂含有量は40wt%であった。

【0068】合成例-2

エポキシ当量200g/eq、軟化点65℃のオークレゾールノボラックエポキシ樹脂200g、アクリル酸72g、p-メトキシフェノール0.2g、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート272gをフラスコに仕込み100℃の温度で8時間反応させた（エポキシ基1当量に対し、アクリル酸1当量が反応）。さらに、テトラヒドロ無水フタル酸42gを加え80℃で3時間反応させた。この反応液を水に再沈殿、真空乾燥させてカルボキシル基を有するノボラックエポキシアクリレート樹脂を得た。KOHによる中和滴定を行ったところ樹脂の酸価は50mg KOH/gであった。

【0069】合成例-3

テトラヒドロ無水フタル酸の添加量を63gとした以外は合成例-2と同様にして反応を行った。得られた樹脂酸価は70mg KOH/gであった。

合成例-4

テトラヒドロ無水フタル酸の添加量を101gとした以外は合成例-2と同様にして反応を行った。得られた樹脂酸価は100mg KOH/gであった。

【0070】（カーボンブラックの分散）カーボンブラックMA-220（三菱化学（株）製）50重量部、合成例-1に示した分散樹脂を固形分として5重量部の割合で、かつ固形分濃度が50wt%となるようにカーボンブラック、分散樹脂溶液、PGMEAを加えた。分散液の重量は50gであった。これを攪拌機によりよく攪拌しプレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより25～45℃の範囲で6時間分散処理を行った。ビーズは0.5mmφのジルコニアビーズを用い、分散液と同じ重量を加えた。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離した。

【0071】実施例1～3及び比較例1

レジスト液の調合

上述したカーボンブラック分散インキを用いて固形分として下記の配合割合となるように各成分を加えスターラーにより攪拌、溶解させ、ブラックレジスト感光液を調整した。

1) レジストの組成

【0072】

【表1】

カーボンブラック MA-220 (三菱化学(株)製)	50 g
バインダー樹脂 (表-1に記載)	25 g
アクリルモノマー; ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15 g
光重合開始剤	
・ 2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体	2 g
・ 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	1 g
・ ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート	1 g
溶剤	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	300 g
高分子分散剤(合成例-1)	5 g
界面活性剤 FC-430 (住友3M社製)	100 ppm

【0073】2) レジストの評価

ブラックレジスト感光液をスピンコーターにてガラス基板(7059、コーニング社製)に塗布し、ホットプレートで80℃、1分間乾燥した。乾燥後のレジストの膜厚を触針式膜厚計(α-ステップ、テンコール社製)で測定したところ1μであった。次に、このサンプルをマスクを通して高圧水銀灯で露光量を変えて像露光した。温度25℃、濃度0.05%の水酸化カリウム水溶液に1分間浸漬現像しレジストパターンを得た。

【0074】1. 感度

20μのマスクパターンを寸法通り形成できる露光量(適正露光量)をもって感度とした。すなわち、露光量の少ないレジストは低露光量で画像形成が可能であるため高感度であることを示す。

【0075】2. 解像力

20μのマスクパターンを忠実に再現する露光量における解像可能なレジスト最小パターン寸法を200倍の倍率で顕微鏡観察した。最小パターン寸法が10μ以下を解像力○、10μを超えるものを×とした。

表-1

	バインダー樹脂	感 度	解像力	遮光性	密着性	光沢値
実施例-1	合成例-2	100mj	○	3.5	○	130
実施例-2	合成例-3	100mj	○	3.5	○	130
実施例-3	合成例-4	100mj	○	3.5	○	130
比較例-1	スチレン・アクリル 酸樹脂 (MW=5000、酸化220)	× *1	×	-	-	130

*1: 20μの画像形成不可

【0080】

【発明の効果】本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、薄膜において高遮光性でありながら感度、現像

【0076】3. 遮光性

画線部の光学濃度(OD)をマクベス反射濃度計 TR927(コルモルグン社製)で測定した。なお、OD値は遮光能力を示す数値であり数値が大きい程高遮光性であることを示す。

【0077】4. 密着性

セロテープ試験(セロテープをレジストパターン上に貼り付けた後セロテープを引き剥がす)により密着性を評価した。レジストパターンが剥離しないものを○、剥離のみられるものを×とした。

【0078】5. 光沢値

光沢計(ビッケミー社)にて乾燥後のブラックレジスト表面の20度光沢値を測定した。尚、実施例1~3のブラックレジスト感光液を使用してガラス基板上にブラックマトリックスを形成し、次いで赤、緑、青の各画素を形成することにより遮光性に優れたブラックマトリックスを有するカラーフィルターを製造できた。

【0079】

【表2】

性、解像性、密着性、耐久性に優れるため、低コストで高品質の樹脂ブラックマトリックスを形成することができる。本発明の樹脂ブラックマトリックスを用いたカラー

フィルターは精度、平坦性、耐久性において優れるため、従来以上に液晶素子の表示品位を向上させることができる。また、製造工程およびカラーフィルター自体に

も有害な物質を含まないため、人体に対する危険性を低減し環境安全性を向上させるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号	F I		
G 0 2 B	5/20	1 0 1	G 0 2 B	5/20	1 0 1
G 0 3 F	7/004	5 0 5	G 0 3 F	7/004	5 0 5
	7/023	5 1 1		7/023	5 1 1
	7/027	5 0 2		7/027	5 0 2
	7/028			7/028	
	7/038			7/038	